

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-148320

(43)公開日 平成5年(1993)6月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 34/00	MNW	7242-4 J		
C 08 J 5/18	C E R	9267-4 F		
C 08 L 23/04	L C L	7107-4 J		
27/06	L E Y	9166-4 J		
45/00	L K B	7921-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数12(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-96322	(71)出願人	591249563 ソルヴエイ ベルギー ベー1050 ブリュッセル リュ ー デュ ブランス アルベール 33
(22)出願日	平成4年(1992)4月16日	(72)発明者	デニス ピロー フランス エフ-54000 ナンシー リュ ー カルディナール マティュー 37
(31)優先権主張番号	0 9 1 0 0 3 5 0	(72)発明者	エティアンヌ アンヌカール ベルギー ベー-3080 テルヴューラン ア ルボレタンラーン 38
(32)優先日	1991年4月16日	(72)発明者	クロード フランキーヌ ベルギー ベー-1140 ブリュッセル リュ ー デュ ボン バスツール 51-66
(33)優先権主張国	ベルギー (BE)	(74)代理人	弁理士 中村 稔 (外6名)

(54)【発明の名称】 ポリインドールの調製法、それらを含む導電性配合物及びデバイス及びポリインドールの用途

(57)【要約】

【構成】 本発明は、酸化剤及び溶媒の存在下でインドールを化学的に重合することによりポリインドールを基剤とするポリマーを調製する方法に関する。本発明はまた、このようにして得られたポリインドールを含む配合物及び導電性デバイス及び得られたポリマーの用途に関する。

【効果】 導電率が高く、熱安定性が充分な均質導電性ポリマーが高い転換率で得られる。

[新舊書的範圍]

L

ことが可能である。しかしながら、得られるポリマーの導電性の見地から本発明の方法は水を含む反応混合物中で実施するのが有利である。反応混合物に導入される水の量は、一般的にはインドール 1 g 当り 0.0 1 ml より多い。反応混合物に導入される水の量は一般的にはインドール 1 g 当り 2 0 ml 未満である。通常、インドール 1 g 当り 0.0 5 乃至 1 0 ml である。好ましくはインドール 1 g 当り 0.1 乃至 5 ml である。

【0007】一般的には、本発明の方法は pH が酸性の値である反応混合物中で実施される。通常、本発明の方法は pH が 3 未満である反応混合物中で実施される。好ましくは、本発明の方法は pH が 2 以下である反応混合物中で実施される。本発明による方法は酸の不在下で実施することが可能である。しかしながら、反応混合物に酸を添加することにより、特に使用する酸化剤が酸ではない場合に本発明による方法を促進する。一般的には、酸の酸化剤又は酸が添加されている酸化剤が使用される。従って、酸化剤が塩化第二鉄のような酸の場合には酸を添加する必要はない。通常、使用する酸は HCl 、 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 、 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 、 HCIO<sub>4</sub> 又は HNO<sub>3</sub> である。好ましくは HCl 又は H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> が使用される。塩酸を用いた場合に最良の結果が得られた。所望の pH を得るために反応混合物に導入される酸の量は、使用する酸化剤の種類及び量、及び使用する酸の種類に依存する。

【0008】本発明の方法は通常、空気、アルゴン又は窒素雰囲気下、好ましくは窒素雰囲気下で実施される。本発明による方法を実施する温度は、本発明による方法の重要なパラメータである。本発明による方法を実施する温度は、大気圧下における場合一般的には -2 0 乃至 9 0 ℃ 、通常 0 乃至 6 0 ℃ 、好ましくは 5 乃至 4 0 ℃ である。1 0 乃至 2 5 ℃ の場合に最良の結果が得られた。本発明の方法を実施する圧力は一般的には 0.1 乃至 1 0 × 1 0<sup>5</sup> Pa であり、好ましくは大気圧である。

【0009】本発明による方法は、以下の工程に従って有利に実施しうる。第一の工程においては、必要量の溶媒及び酸化剤のフラクションを窒素雰囲気下で反応器に導入する。第二の工程においては、ポリマーを得るために追加量の溶媒に溶解させたインドールを攪拌しながら添加する。第三の工程においては、得られたポリマーを単離し、洗浄して乾燥させる。この方法においては、溶媒に溶解させたインドールを連続してかつ規則的に導入するのが有利である。本発明による方法はまた以下の工程に従っても実施しうる。第一の工程においては、必要な量の溶媒に溶解させたインドールを攪拌しながら反応器に導入する。第二の工程においては、ポリマーを得るために追加量の溶媒と酸化剤を窒素雰囲気下で添加する。第三の工程においては、得られたポリマーを単離し、洗浄して乾燥させる。

【0010】必要であれば、水及び／又は酸を、反応器へのインドールの導入前又は導入中に導入する。第三の

工程においては、ポリマーを濾過により単離し、水又はアセトニトリル、好ましくは水で洗浄して乾燥させる。本発明による方法は、前述の作業条件を組合せうるいかなる装置又はいかなる反応器でも実施しうる。得られるポリインドールは当業者に公知の方法で脱ドーピングしうる。これらの脱ドーピングしたポリマーは、特にテトラヒドロフランのような溶媒に容易に溶解し、ガラス、ポリマー、金属、生地、プラスチック材料及び金属処理ガラスのような多様な支持体上に 0.2 乃至数十ミクロンの厚さの非常に薄い層として付着しうる。得られる導電性フィルムは付着性で、均質性で非常に導電性である。得られるポリインドールはまた容易に多様なポリマー樹脂中に分散させることができ、容易に使用しうる。実際に、ポリインドール及びそれらのポリ塩化ビニル又はポリエチレンのような熱可塑性ポリマーとの混合物は複合材料シート又は製品を得るために混練されて箔押しされてもよい。これらの複合材料のシート又は製品は機械的強度が良好で、均質性で、平滑でかつ剛性である。これらの複合材料シート又は製品は、特に電磁シールドの製造中に使用しうる。複合材料のシート又は製品には、ガラス繊維、カーボンブラック、炭酸カルシウム又は金属粒子のような多様な充填剤を充填しうる。

【0011】従って、本発明はまた、一種以上のポリインドール及び一種以上の熱可塑性ポリマーを含む配合物、並びにこれらの配合物を含む導電性デバイスにも関する。良好な結果が得られる熱可塑性ポリマーはポリ塩化ビニル及びポリエチレンである。これらの配合物は、一種以上のポリインドールを一種以上の熱可塑性ポリマーと混合することにより得られる。本発明によるポリインドール及びポリインドールを含む配合物は、導電率、電磁吸収及び伝熱性のために使用されうる。特に導電性デバイスの製造に使用されうる。本発明によるポリインドールは、非常に驚くべき性質の組合せを有する。これらの性質は、主として、酸化状態及び還元状態間のレッドックスサイクルの例外的な可逆性及び安定性；驚くべきサイクリング耐性能(cyclability)；電磁線の範囲内の有意量の吸収；及びエレクトロクロミック材料として使用するのに価値のある経済的な、ポテンシャルの変化の低いスペクトル特性の変化である。これらの驚くべきポリマーの性質のために、これらのポリマーは、導電性デバイスの製造に特に使用しうる。導電性デバイスの原理はこれらの性質に基づき、導電性デバイスは本発明の主題である。

【0012】以下は、本発明によるポリインドールを含む導電性デバイスの非限定例として言及しうる。電極；電磁シールド；及び充電及び放電中にデバイスの陽極（又は陰極）上に付着したポリマーフィルムの酸化及び還元サイクル中に示される、前記ポリマーの光学的スペクトルのそれらの電気化学的状態に依存した変化に基づくエレクトロクロミックデバイス。そのようなエレクト

九 晉 軍

【0014】(実験例2) 実験例1に比べて溶解度が得られた生成物を200mLNaOHで30分間処理した後、水洗し、25.0mL水で2回洗浄し、200mL水で3回洗浄した後、水洗し、200mLNH<sub>4</sub>Cl水溶液中20℃で24時間溶解し、26.7OPaの真空中で20℃で24時間乾燥した。この粉末4.8gを100mLの水に分散させ、100℃で1時間溶解した後、水洗して中性溶液を得た。溶解液を用いて温度計を100℃まで昇温させ、1時間溶解した後、水洗して中性溶液を得た。次に、この溶液100回/分の速度で遠心分離した。次に、上清液10分間10,000回/分の速度で遠心分離した。次に、上清液を用いて温度計を100℃まで昇温させ、1時間溶解した後、水洗して中性溶液を得た。溶解液を用いて温度計を100℃まで昇温させ、1時間溶解した後、水洗して中性溶液を得た。

光。催化剂第二缺的不平衡系数与平衡系数之比为0.55。在5℃时，平衡浓度为5.031mol/L。反床混合物的PH值1.78左右。故1.750ml水完全进入。1.50ml水完全进入。催化剂中2.0g催化剂完全进入。得5.85g催化剂。此生成物完全进入2.0g催化剂。1.00ml水完全进入。得5.85g催化剂完全进入。此工艺操作循环液形成后得5.85g催化剂完全进入。2.670OPAO真空下2.0g催化剂。一星夜干燥此催化剂。3.75g二氧化钛粉末加得5.85g。二份粉末量19.6×10<sup>7</sup>Pa·D压下2.0g催化剂。分散分隔器下入。得5.85g小球催化剂—H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化率1.5×10<sup>-1</sup>s/cm<sup>2</sup>。得5.85g小球催化剂。得5.85g催化剂完全进入。

【美篇例】

[0013]

7

70	30
50	50
30	70
10	90

$0.6 \times 10^{-2}$
$1 \times 10^{-3}$
$2 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-4}$

## 【0017】

## 【図面の簡単な説明】

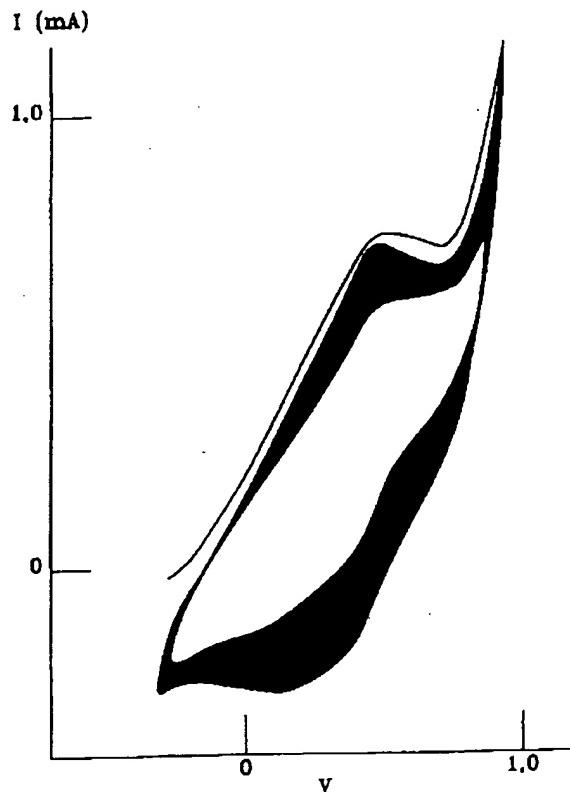
【図1】電気化学系の初期サイクリックボルタングラムを示す。始動は数回の予備的な活性化を必要とした。走査速度は20mV/Sである。

【図2】120,000回後に得られたボルタングラムを示す。走査速度は20mV/Sである。これらのサイクルの主な特性が保持されている。転化ポテンシャルは4.0

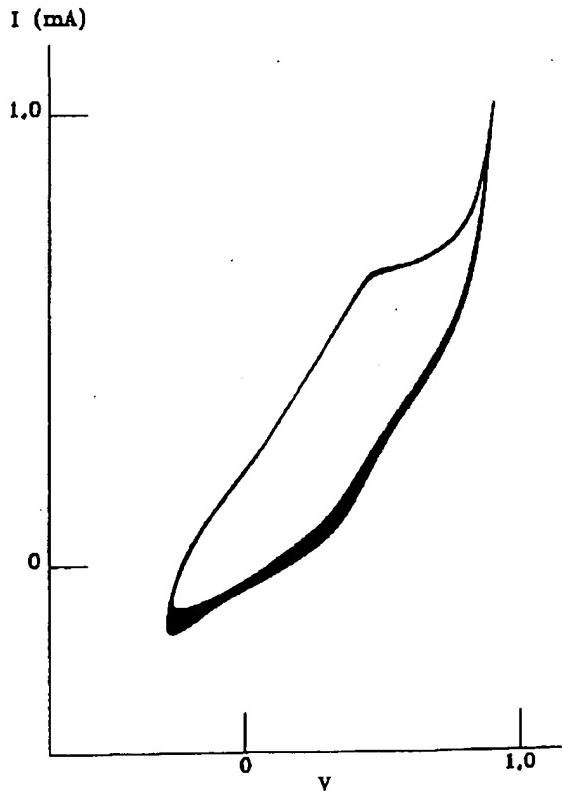
0mVに近い。陽極及び陰極ピーク（約195mV）が近接。

【図3】250,000回終了時に20mV/Sにおいて記録されたボルタングラムを示す。サイクル速度は120,000及び250,000サイクル間に500mV/Sに上昇させた。横座標の単位はボルト（SCEに対するボルトで示される電圧）であり、縦座標の単位はミリアンペア（mAで示される電流）である。

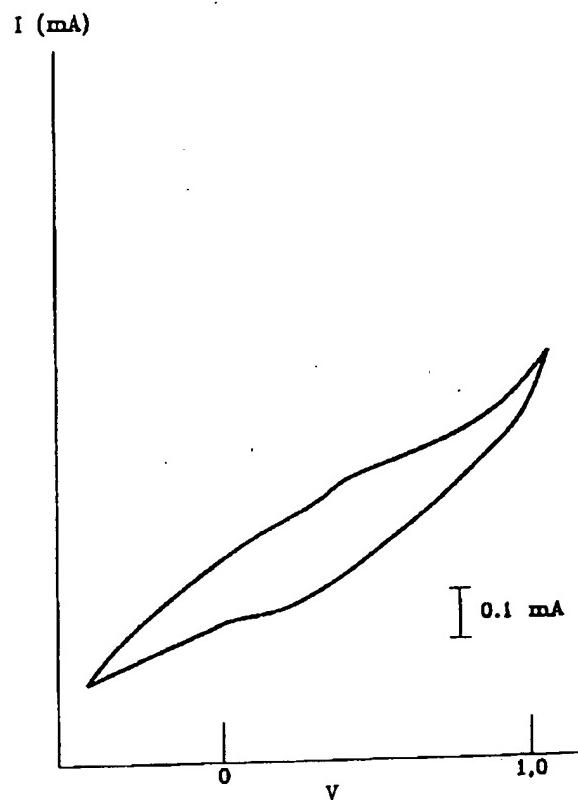
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>  
// C O 8 L 45:00

識別記号  
7921-4 J

F I

技術表示箇所

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
(11) Publication number: 05148320 A  
(43) Date of publication: 06.15.93  
(51) Int. Cl C08F 34/00  
(21) Application number: 0496322  
(22) Date of filing: 04.16.92  
(31) Priority data: 09100350  
04.16.91  
Belgium (BE)

(71) Applicant:

(72) Inventors:

(54) METHOD OF PREPARING POLYINDOLE, CONDUCTIVE MIXTURE AND DEVICE CONTAINING THE SAME, AND THE USE OF POLYINDOLE

(57) Abstract:

CONSTITUTION: The present invention relates to a method of chemically polymerizing indole in the presence of an oxidizing agent and a solvent to prepare a polymer that contains polyindole as its substrate. The present invention also relates to a mixture and conductive device that contains the thus-obtained polyindole, and the use of the resultant polymer.

EFFECT: A homogeneous conductive polymer with high conductivity and sufficient thermal stability can be obtained at high conversion efficiency.